

KURZBERICHT

Galvanische Metall-Abscheidung zur Herstellung effizienter 3D-Elektroden für die elektrochemische CO₂-Reduktion

Einleitung

Die Europäische Union soll bis 2050 klimaneutral werden (Susanne Götz: „European Green Deal“: Wie die EU zum Klimaschutz-Kontinent werden will, Der Spiegel, 2019). In der chemischen Industrie sind mehrere Verfahren bekannt, die das Ziel von null Netto-Emissionen für diesen Bereich unterstützen können. Die elektrochemische CO₂-Reduktion ist eine Technologie, die mindestens einen Teil des anthropologisch produzierten CO₂ in andere Chemikalien umwandeln kann. Thema dieses Projektes war die Umsetzung von CO₂ mittels Niedertemperatur CO₂-H₂O-Co-Elektrolyse (CO₂-RR) zu höherpreisigen Wertprodukten wie Ameisensäure, CO und höheren Alkoholen, die als Ausgangsprodukte in der Chemieproduktion benutzt werden können.

Ziel

Ziel des Projektes war die galvanische Abscheidung von Katalysatorpartikeln in Gasdiffusionselektroden (GDE) zur Herstellung effizienter 3D-Elektroden für die elektrochemische CO₂-RR. Neben kommerziellen Gasdiffusionssystemen, die als Referenz benutzt wurden, wurden mit dem Trocken-Pressverfahren GDE hergestellt. Die hydrophobe Ausstattung solcher Systeme erschwerte wegen der schlechten Benetzbarkeit die galvanische Abscheidung. Das Design der Elektroden sollte so angepasst werden, dass die Beschichtungslösung über den gesamten Querschnitt gleichmäßig in das Porensystem eindringen konnte. Anschließend sollte die Aktivität und Selektivität der Elektroden für die elektrochemische CO₂-Reduktion (Ameisensäureherstellung) bestimmt werden.

Ergebnisse

In diesem Projekt wurden Zinn, Kupfer und Bismut wegen ihres niedrigen Preises, ihrer nicht-toxischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen, als Katalysatoren für die CO₂-RR gewählt und auf der GDE elektrochemisch abgeschieden. Die Wirkung der unterschiedlichen Arbeitsmodi auf die Morphologie der Überzüge wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die gefertigten Elektroden wurden elektrochemisch getestet. Die produzierten Gase wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert. Die Katalysatorverteilung auf und in der GDE vor und nach der CO₂-Elektrolyse wurde mittels Computertomographie (CT) untersucht.

Sn-Abscheidung

Für die elektrochemische Sn-Abscheidung wurden zwei kommerzielle Elektrolyte benutzt. Für bessere katalytische Eigenschaften und eine erhöhte Elektrodeneffizienz ist es erforderlich, dass Katalysatorpartikel auch im Inneren der dicken, porösen GDE verteilt sind. Der hohe Polytetrafluorethylen (PTFE)-Anteil in den Elektroden und deren hydrophobe Eigenschaften erschweren jedoch die elektrochemische Abscheidung im Inneren der GDE.

Mit Hilfe von Ultraschall konnte erfolgreich Sn nicht nur auf der Substratoberfläche (Abb. 1a), sondern auch in den tieferen Schichten der beiden benutzten Substrate abgeschieden werden (Abb. 1b). Das Substrat ist 2,3 µm dick und die Sn-Beschichtung konnte bis in einer Tiefe von 1,7 µm detektiert werden.

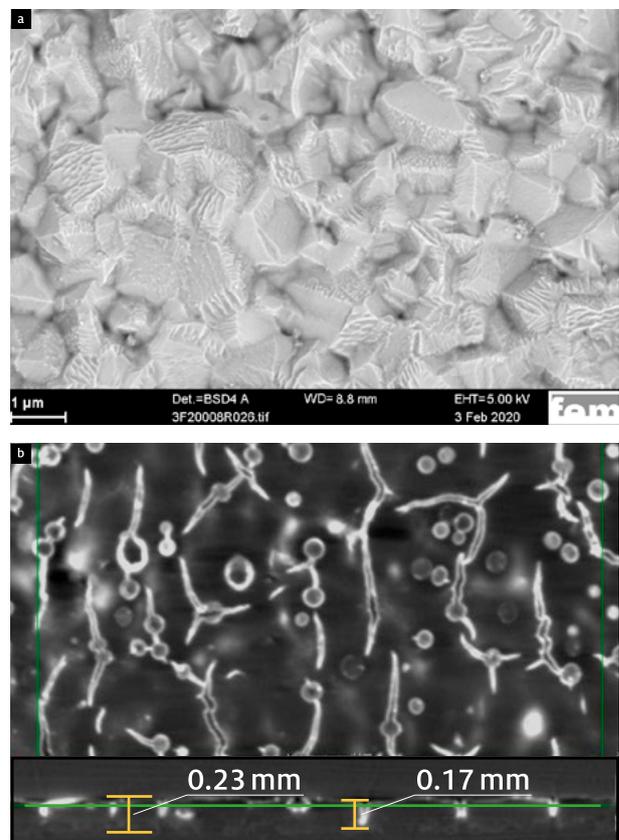


Abb. 1: Sn-Abscheidung auf kommerziellem GDE, $-1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ $t_{\text{on/off}} = 1:1 \text{ ms}$. a) REM-Aufnahme der Oberfläche; b) CT-Aufnahme einer Ebene im Probeninneren. Die grüne Linie im unteren Teil zeigt welche Substratebene untersucht wurde

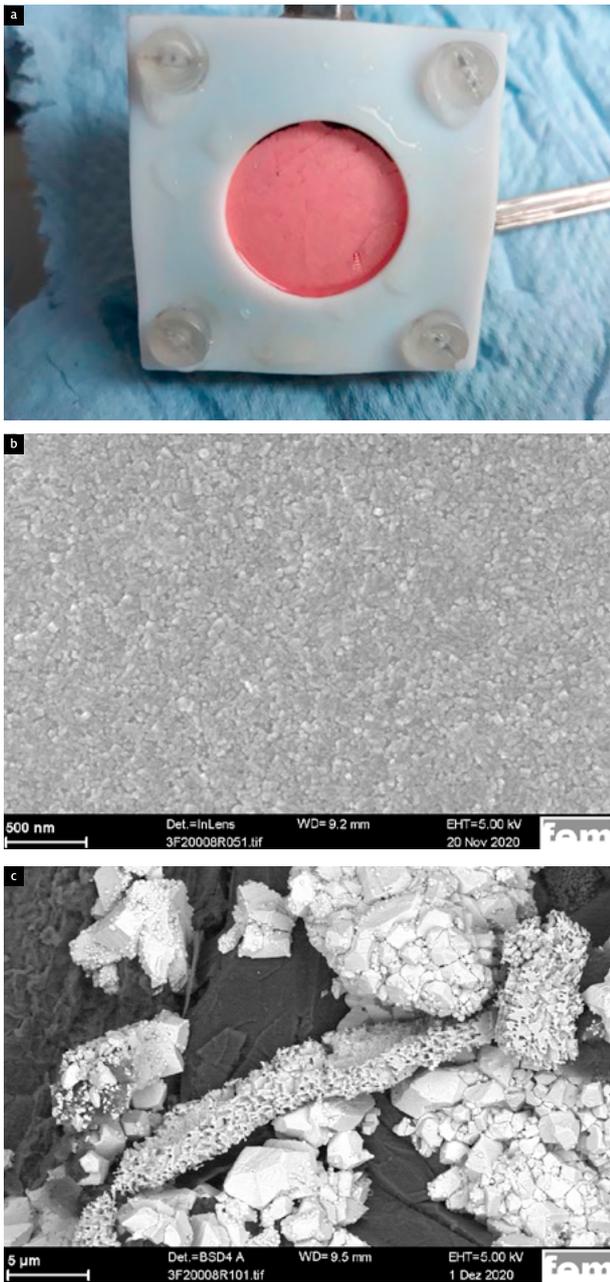


Abb. 2: Elektrochemische Cu-Abscheidung auf GDE: a) ITC-Substrat mit Halter; b) REM-Aufnahme auf ITC-Substrat, $-3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ $t_{\text{on/off}} = 0,5;0,5$; c) REM-Aufnahme auf Gaskatel-Substrat, $-0,8 \text{ A}$ $t_{\text{on/off}} = 0,03;1$

Das andere Metall, das als Katalysator für die CO_2 -RR intensiv untersucht wurde, war Kupfer (Cu). Es konnte erfolgreich eine glänzende, homogene Beschichtung mit gleichmäßigen Schichtdicken erzielt werden (Abb. 2a). Sowohl feinkristalline, homogene und dicke Cu-Schichten (Abb. 2b), als auch fein strukturierte, einzelne Cu -Agglomerate (Abb. 2c) konnten auf allen untersuchten Substraten elektrochemisch abgeschieden werden.

Bi-Abscheidung

Auf einem 29 BC-Substrat wurde eine dicke, komplett geschlossene Bi-Schicht abgeschieden. REM-Aufnahmen zeigten, dass auch die ersten Schichten im Substratinneren mit großen Katalysatorkristalliten bedeckt wurden (Abb. 3a). Mit CT-Untersuchungen wurde festgestellt, dass dicke Bi-Schichten auch im

Probeninneren abgeschieden wurden (Abb. 3b). Die Metallschicht ist auch zwischen den Substratporen gut erkennbar. Bi wurde bis 0,19 mm Tiefe abgeschieden (Abb. 3b). Mit Variation der Arbeitsmodi und Stromparameter war es möglich, gezielt Bi-Agglomerate und einzelne Bi-Kristallite abzuschleifen (Abb. 3c).

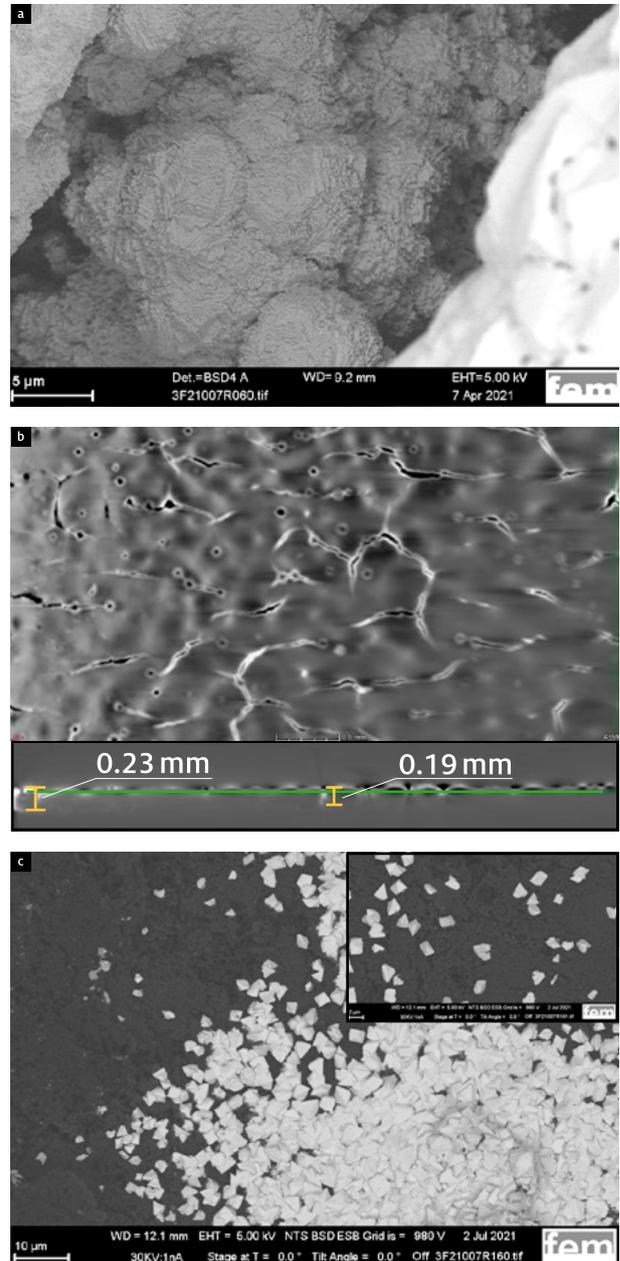


Abb. 3: Bi-Schichten. a) REM-Aufnahme, 29 BC-Substrat, $-0,24 \text{ A}$ $t_{\text{on/off}} = 1;1$; b) CT-Aufnahme im Substratinneren; c) REM-Aufnahme, ITC-Substrat, $\text{PP} -1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $0,005;0,05$, 2 h 40 min.

Elektrochemische Charakterisierung

Am ITC wurden galvanostatische Halbzellen-Messungen mit am fem galvanisch beschichteten Sn- und Bi-Elektroden im Semi-Batch-Reaktor bei 50°C über 1 h durchgeführt. Gas- und Flüssigkeitszusammensetzung wurden ermittelt: Die Messungen erlaubten die Bewertung der Selektivitäten (Faraday-Effizienzen, FE) zu den verschiedenen Produkten, wobei hohe FE für Formiat (Sn- und Bi-GDE) bzw. Kohlenwasserstoffe (Cu-GDE) angestrebt wurden, d.h. insbesondere die HER (Hydrogen Evo-

lution Reaction) unterdrückt werden musste. Mit Sn und Bi elektrochemisch beschichtete ITC-Substrate, die dem Stand der Technik entsprachen, zeigten eine FE von über 90 % für Formiat.

Die Formiat-Leistung der Elektroden mit galvanisch abgeschiedenem Bi-Katalysator auf selbst hergestellten Substraten hing in hohem Maße von den verwendeten Abscheidungsstromdichten und deren Parametern ab. Dichte dicke Schichten hatten niedrige FE für Formiat. Nach der Verkürzung der Abscheidungszeit und Verlängerung der Pause des Pulsstromes (PP) bei den gleichen Stromdichten wurde eine erhöhte Elektrodenleistung festgestellt (Abb. 4a). Diese stand im Zusammenhang mit dem Wachstum einer porösen Schicht.

Durch die gebildeten Kanäle in der Bi-Schicht (Abb. 4b) wurde der Transport von Elektrolyt und Gas zu der Dreiphasengrenze der GDE erleichtert, die Prozesse wurden beschleunigt und durch diese Weise wurde die FE für Formiat erhöht.

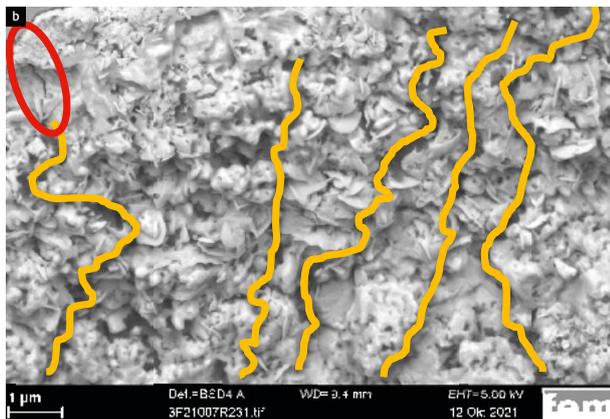
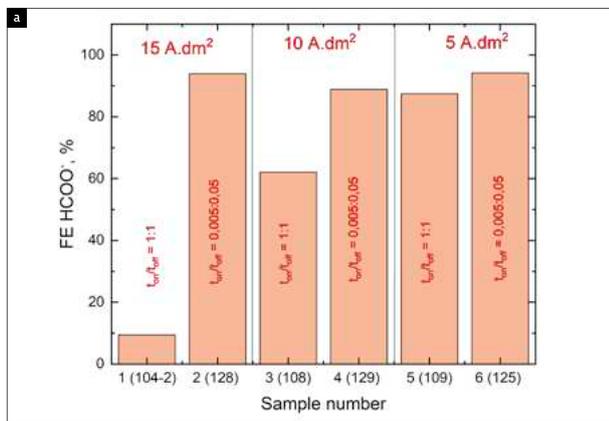


Abb. 4: a) FE für Bi-Schichten auf ITC-Substrat, abgeschieden mit unterschiedlichen Stromparametern; b) REM-Aufnahme Querschliff Bi-ITC Substrat, -10 A.dm^{-2} , $0,005:0,05$, 40 min, getestet mit 200 mA.cm^{-2} für 1 h

Sn-Schichten nach der CO₂-RR

Nach der Elektrolyse wurden festgestellt, dass während der Elektrolyse Sn von der Probe aufgelöst wurde. Auf einem Teil der Oberfläche bildeten sich entsprechende Korrosionsprodukte (Carbonate und Bicarbonate) bedeckt (Abb. 5a, roter Bereich). Die CT-Untersuchungen im Probeninneren zeigen die zerstörte Porenstruktur und das Vorhandensein von Agglomeraten von Korrosionsprodukten in der Probe (Abb. 5b). Die

CT-Untersuchungen eines ITC-Substrates nach der CO₂-RR zeigen das Vorhandensein großer Mengen an Korrosionsprodukten im Probeninneren (Abb. 5c), nachdem die Probe für 24 h getestet wurde.

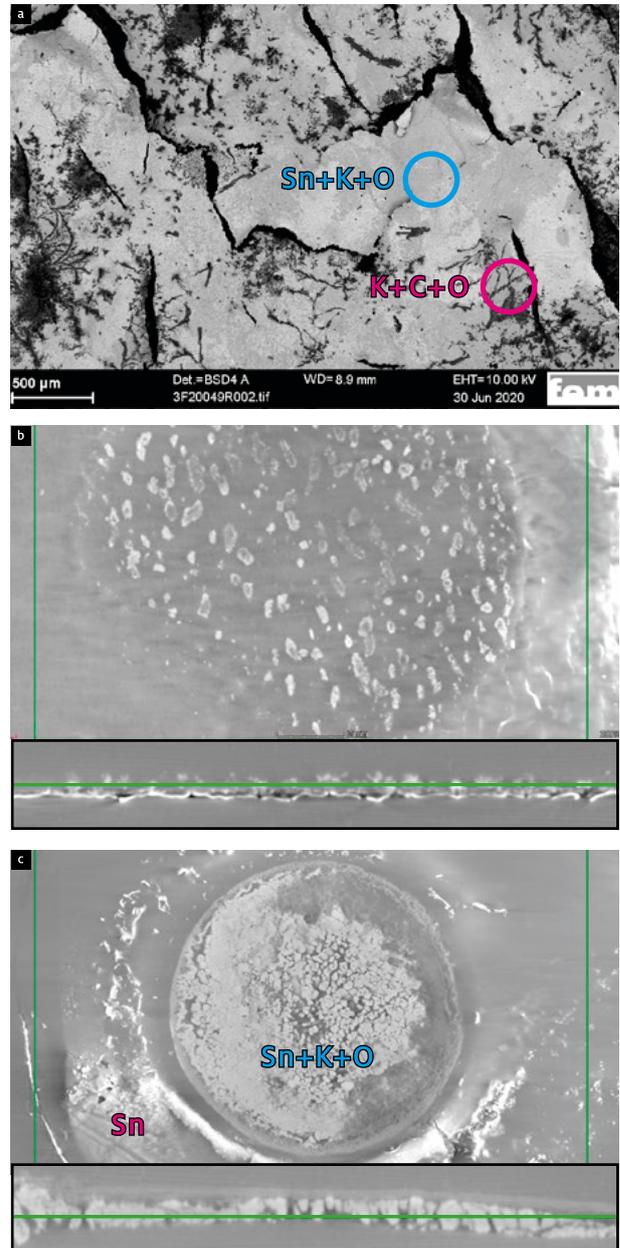


Abb. 5: Sn-Schichten (PP -1 A.dm^{-2} , 1:1, 60 min) nach der CO₂-Elektrolyse. a) REM-, EDX auf 29 BC-Substrat, getestet mit 200 mA.cm^{-2} für 1 h; b) CT-Aufnahme des Probeninneren; c) CT-Aufnahme, ITC-Substrat, getestet mit 200 mA.cm^{-2} für 24 h

Cu-Schichten nach CO₂-RR

Bei der Elektrolyse wurde die Cu-Schicht auf allen getesteten Substraten komplett aufgelöst. Elektrochemisch abgeschiedenes Cu wurde als nicht geeignet für die CO₂-RR eingestuft.

Bi-Schichten nach CO₂-RR

Es wurde auf keinem der Substrate eine durch die Elektrolyse verursachte Bi-Auflösung detektiert (Abb. 6a). Die beobachtete Strukturänderung war nicht von den Elektrolyseparametern abhängig und wurde mit der Bildung von Bismutit ($\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$) auf der Katalysatoroberfläche in Verbindung gebracht.

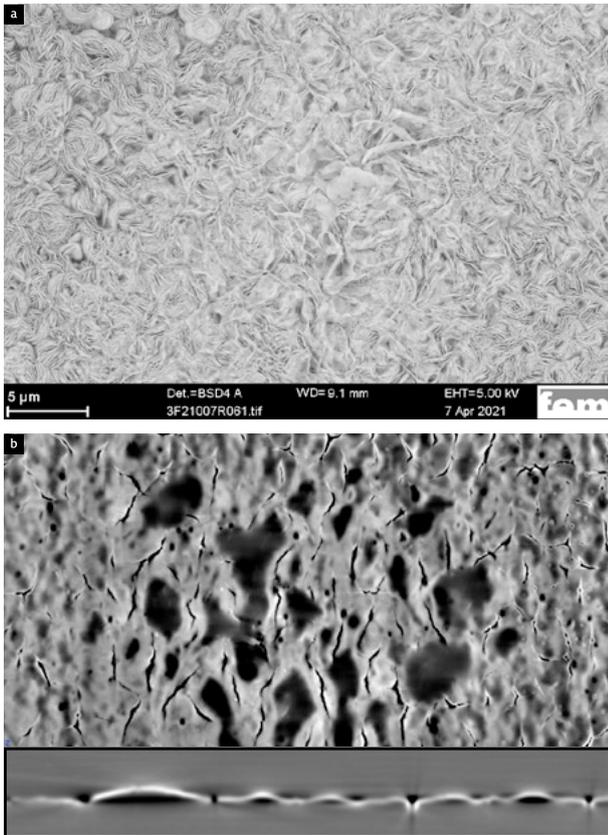


Abb. 6: Elektrochemisch abgeschiedene Bi-Schichten (-15 A.dm^{-2} ; $t_{\text{on/off}} = 1:1$, 10 min) auf 29 BC nach der CO_2 -RR (200 mA.cm^{-2}). a) REM-Aufnahme, die Probe wurde 1 h getestet; b) CT-Aufnahme, 24 h getestet.

Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität der Elektroden wurde im kontinuierlichen Betrieb untersucht. Es wurden galvanostatische Messungen über einen größeren Zeitraum (24 h) durchgeführt und Energieeffizienzen sowie der Verlauf der Produktverteilung über der Zeit beurteilt. Nach 24 h Elektrolyse, durchgeführt bei 50°C , blieb die Bi-Schicht im Probeninneren homogen und geschlossen, die Poren frei und die Struktur intakt (Abb. 6b). Nur eine mechanische Deformation wurde mittels CT detektiert (Abb. 6b unten).

Schlussfolgerung

Elektrochemisch abgeschiedenes Bi wurde als geeigneter Katalysator für die CO_2 -RR eingestuft. Einen Zusammenhang der FE für Formiat mit der Schichtmorphologie bzw. mit den Abscheidungsparametern wurde festgestellt. Die Kombination selbsthergestellten Gasdiffusionselektroden, elektrochemisch beschichtet mit Bi, ist vielversprechend für die Entwicklung einer Elektrode mit guter Langzeitstabilität für die elektrochemische CO_2 -RR.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben 47 EWN der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

IGF 47 EWN

1.4.2019 – 31.12.2021

INDUSTRIEPARTNER

b.fab GmbH | BRAIN AG | Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG | Gaskatel GmbH | Ing. Büro Ulrich Bingel | Moosbach & Kanne GmbH | Plinke GmbH | SMF&MORE GmbH

FORSCHUNGSPARTNER

ITC | Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart

DLR | Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Technische Thermodynamik, Abt. Elektrochemische Energietechnik

ANSPRECHPARTNER

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd

Dr. Mila Manolova, manolova@fem-online.de, +49 7171 1006-605